

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-260659

⑬ Int. Cl.⁵
G 03 G 9/08

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)11月20日

7144-2H G 03 G 9/08

3 6 5

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全5頁)

⑮ 発明の名称 電子写真トナー用離型剤及び組成物

⑯ 特 願 平2-59751

⑰ 出 願 平2(1990)3月9日

⑱ 発明者 堀 家 尚 文 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業
株式会社内

⑲ 出願人 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

四月 沢田 義

1. 発明の名称

電子写真トナー用離型剤及び組成物

2. 特許請求の範囲

1. 160°Cにおける溶融粘度が 1000cps以下であるエチレン-プロピレン系樹脂からなり、エチレンとプロピレンがブロック構造であることを特徴とする電子写真トナー用離型剤。

2. エチレン-プロピレン系樹脂の 998cm⁻¹の吸光度 (D₉₉₈) と 974cm⁻¹の吸光度 (D₉₇₄) の比 (D₉₉₈ / D₉₇₄) が0.75以上である請求項1記載の電子写真トナー用離型剤。

3. エチレン-プロピレン系樹脂の重量に基づきエチレン含有量が25%以下である請求項1または2記載の電子写真トナー用離型剤。

4. エチレン-プロピレン系樹脂が高分子量エチレン-プロピレン共重合体の熱減成により得られる請求項1~3 のいずれか記載の電子写真トナー用離型剤。

5. エチレン-プロピレン系樹脂が酸化分解によ

り得られ酸価が30以下である請求項1~4 のいずれか記載の電子写真トナー用離型剤。

6. エチレン-プロピレン系樹脂がエチレン性不飽和单量体により変性された請求項1~4 のいずれか記載の電子写真トナー用離型剤。

7. 請求項1~6 いずれか記載の離型剤と熱可塑性樹脂からなる電子写真トナー用組成物。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は電子写真トナー用離型剤及び組成物に関する。さらに詳しくは帯電特性及び定着特性に優れた加熱定着型の複写機もしくはプリンター用に適した電子写真トナー用離型剤及び組成物に関する。

【従来の技術】

熱定着方式のトナーはヒートロールにより支持体上に定着される。その際、定着下限温度は低いことが望まれる。一方、ロール温度が高くなると、トナーがロールにくっつく現象が現われる。このホットオフセットの起こる温度は高

特開平3-260659(2)

いことが望まれる。一般にバインダーの分子量が高くなるとホットオフセット温度は高くなるが、同時に定着下限温度も高くなる。逆に分子量が下がるとホットオフセット温度と定着下限温度共に低くなる。

この矛盾した要求性能を満たすための方法として離型剤、たとえば低分子量ポリプロピレンを添加してホットオフセット温度を高めた電子写真トナーが知られている（例えば特公昭52-3304号公報）。

【発明が解決しようとする課題】

しかし低分子量ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂を添加するとトナー製造時、ポリオレフィン樹脂の分散が不十分となり、トナーの帶電安定性に欠け、長期にわたり使用すると画像が薄くなる等の問題が生じる場合がある。

【課題を解決するための手段】

本発明者はトナー中の離型剤の分散性を向上させ帶電安定性に優れ、ホットオフセット温度が高い電子写真トナー用離型剤及び組成物につ

いて観察検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、160°Cにおける溶融粘度が1000cps以下であるエチレン-プロピレン系樹脂からなり、エチレンとプロピレンがブロック構造であることを特徴とする電子写真トナー用離型剤及びこの離型剤と熱可塑性樹脂からなる電子写真トナー用組成物である。

本発明に係るエチレン-プロピレン系樹脂はエチレン-プロピレン以外に他のオレフィンの共重合体も使用することができる。他のオレフィンとしては、ブテン、オクテン等を挙げることができる。

本発明に係るエチレン-プロピレン系樹脂はエチレンとプロピレンのブロック構造を有するものである。エチレンとプロピレンがランダム構造であるとエチレン-プロピレン系樹脂の機械的強度が劣るために電子写真トナーとした際長期にわたり連続使用するとトナーが劣化し帶電安定性に欠けることがある。

エチレン-プロピレン系樹脂の組成としては

エチレン含有量が、25重量%以下のものが好ましい。25重量%以上では離型効果が低下し十分なオフセット温度が得られない。

他のオレフィンの含有量は通常10重量%以下、好ましくは5重量%以下である。10重量%を越えるとトナーとした際、離型効果が不十分となる。

本発明に係るエチレン-プロピレン系樹脂の160°Cにおける溶融粘度は1000cps以下、好ましくは500cps以下である。160°Cにおける溶融粘度が1000cpsを越えるものは電子写真トナーに用いた際にホットオフセット効果が不良となる。エチレン-プロピレン系樹脂の160°Cにおける溶融粘度はブルックフィールド型回転粘度計を用いて測定する。測定温度以外の条件は、JIS-K1557-1970に準じて行なう。測定試料の温度調整には温度レギュレーター付きオイルバスを用いる。

本発明に係るエチレン-プロピレン系樹脂の998cm⁻¹の吸光度(D₉₉₈)と974cm⁻¹の吸光

度(D₉₇₄)の比D₉₉₈/D₉₇₄は0.75以上、好ましくは0.85以上である。0.75未満のものはトナーとして用いた際、十分な流動性が得られずトナーが現像機に供給できなくなることがある。吸光度は赤外分光光度計で測定する。

本発明に係るエチレン-プロピレン系樹脂の製法は特に限定されるものではないが、例えば1)高分子量エチレン-プロピレン共重合体を熱的に減成することや2)エチレン-プロピレン系樹脂の酸化分解により得られた酸価が50以下のエチレン-プロピレン系樹脂を用いる方法3)エチレン-プロピレン系樹脂をエチレン性不飽和单量体で変性する方法が挙げられる。

1)の高分子量エチレン-プロピレン共重合体の熱減成により製造する場合、原料となる高分子量エチレン-プロピレン共重合体としては、メルトイソデックスが通常0.1~100、好ましくは1~50のものが使用される。高分子量エチレン-プロピレン共重合体として、J609H（宇部興産製）として市販されている高分子量エチレン-プロ

特開平3-260659(3)

ロピレン共重合体を使用することもできる。熱減成は高分子量エチレン-プロピレン共重合体を、熱の加わり方が均一である管状反応器等を用い300-450 °Cで0.5-10時間で通過させることにより行なうことができる。熱減成物の溶融粘度は熱減成温度と熱減成時間で調整することができる。300 °C未満では低溶融粘度化に時間を要し 450°Cを越えると低溶融粘度化が短時間に起こりコントロールが困難となる。

2)の酸化分解による場合、a)高分子量エチレン-プロピレン共重合体または上記1)の熱減成で得られたエチレン-プロピレン系樹脂を酸素または酸素含有ガス（空気）で酸化する方法、オゾン含有酸素またはオゾン含有ガス（空気）で酸化する方法、b)高分子量エチレン-プロピレン共重合体を酸化分解しさらにそれを熱減成する方法で得られる。酸化物の酸価は通常30以下好ましくは10以下である。酸価が30以上であると離型効果が不十分である。

3)のエチレン性不飽和単量体で変性する場合

カルボン酸もしくはその無水物〔（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等〕、珪素含有単量体（トリエトキシビニルシラン等）、弗素含有単量体（パーフルオロヘキサエチルメタクリレート等）等を挙げることができる。これらのうち好ましくは、スチレン系単量体、不飽和カルボン酸無水物、珪素含有単量体である。変性に用いるエチレン性不飽和単量体の量は離型剤の重量に基づいて通常0.5 %以上である。変性の方法としては1)の熱減成で得られたエチレン-プロピレン系樹脂を過酸化物を用いて処理しエチレン性不飽和単量体を付加（グラフト化等）する方法等を挙げることができる。

本発明の組成物は上述したエチレン-プロピレン系樹脂からなる離型剤と熱可塑性樹脂からなるものである。熱可塑性樹脂としてはスチレン系樹脂、スチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂等を用いることができる。

本発明の組成物の離型剤と熱可塑性樹脂の構

エチレン性不飽和単量体としてはスチレン系単量体（ α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン等）、（メタ）アクリル酸エステル系単量体〔アルキル（メタ）アクリレート〔アルキル基の炭素数が1-18のもの、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、及びステアリル（メタ）アクリレート〕、ヒドロキシル基含有（メタ）アクリレート〔ヒドロキシルエチル（メタ）アクリレート等〕、アミノ基含有（メタ）アクリレート〔ジメチルアミノエチル（メタ）アクリート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等〕、ビニルエステル（酢酸ビニル等）、ビニルエーテル（ビニルエチルエーテル等）、エチレン性不飽和基含有脂肪族炭化水素（ α -オレフィン、ブタジエン等）、ニトリル基含有ビニル化合物〔（メタ）アクリロニトリル等〕、窒素含有ビニル化合物（N-ビニルピロリドン等）、不飽和

成比率は任意に選ぶことができる。

本発明の電子写真トナー用離型剤及び組成物は必要により前記熱可塑性樹脂、着色剤、さらに種々の添加剤等を含有させ電子写真トナーとすることができる。

若色剤としてはカーボン、鉄黒、ベンジジンイエロー、キナクドリン、ローダミンB、フタロシアニン等が挙げられる。磁性粉として鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性金属の粉末もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライト等を用いてもよい。

さらに種々の添加剤としては荷電調整剤（ニグロシン、四級アンモニウム塩等）等が挙げられる。

本発明の離型剤及び組成物の添加方法はトナー製造時に加えても離型剤を熱可塑性樹脂に予め混和した形で加えてもよい。

電子写真トナーの製造は1)前記トナー成分を乾式ブレンドした後、溶融混練されその後粗粉碎され、最終的にジェット粉碎機を用いて微粉

特開平3-260659 (4)

化し、さらに分級し粒径が通常2~20μの微粉として得るか、2)熱可塑性樹脂を構成する単量体を他の前記トナー成分の存在下で、懸濁重合し粒径が通常2~20μの微粉を得ることによっても得ることができるが、特に製法はこれらに限定されるものではない。

前記電子写真トナーは必要に応じて鉄粉、ガラスピース、ニッケル粉、フェライト等のキャリアー粒子と混合されて電気的潜像の現像剤として用いられる。また粉体の流動性改良のため疏水性コロイダルシリカ微粉末を用いることもできる。

前記電子写真トナーは複写機たとえば加熱定着型の複写機またはプリンターの熱定着用ヒートロール部で加熱されることによって支持体(紙、ポリエステルフィルム等)に定着し記録材料とされる。

【実施例】

以下実施例により本発明をさらに説明するが本発明はこれにより限定されるものではない。

空気酸化を行ない、160°Cの溶融粘度が80cps、酸価が2のエチレン-プロピレン系樹脂を得た。これを本発明の離型剤(3)とする。

比較例1

実施例1のエチレン-プロピレンブロック共重合体を高分子量ポリプロピレンホモポリマーにする以外は同様の方法により熱減成を行ない160°Cでの溶融粘度が200cps、 $D_{95.5} / D_{97.4}$ の比が0.65のポリプロピレン系樹脂を得た。これを比較離型剤(1)とする。

比較例2

実施例1において滞留時間を30分にする以外は同様の方法により熱減成を行ない160°Cでの溶融粘度が1500cpsのエチレン-プロピレン系樹脂を得た。これを比較離型剤(2)とする。

製造例1

スチレン 660部、ブチルアクリレート 340部 溶剤、重合開始剤を用いず 130~180°Cで熱重合を行ない熱可塑性樹脂を得た。この樹脂の分子量は数平均分子量11000、重量平均分子量70000

実施例中、部はいずれも重量部を現す。

実施例1

宇部興産製エチレン-プロピレンブロック共重合体(エチレン含有量6重量%) J609H 1000部を350°Cに加熱したスタティックミキサーを組み込んだ管状反応器に滞留時間1時間で通過させ熱減成し160°Cにおける溶融粘度が100cps $D_{95.5} / D_{97.4}$ 比が0.90のエチレン-プロピレン系樹脂を得た。これを本発明の離型剤(1)とする。

実施例2

実施例1で得られたエチレン-プロピレン系樹脂1000部を反応器中で160°Cに加熱し無水マレイン酸20部、ジt-ブチルパーオキサイド5部を添加し3時間反応し、160°Cにおける溶融粘度が、140cpsのエチレン-プロピレン系樹脂を得た。これを本発明の離型剤(2)とする。

実施例3

実施例1で得られたエチレン-プロピレン系樹脂1000部をオートクレーブ中250°Cに加熱し

であった。分子量の測定はGPC法により行なった。GPC法による熱可塑性の分子量測定は以下の条件で行なった。

装置 : 東洋曹達製 HLC802A

カラム : TSK gel GMH6 2本

測定温度 : 40°C

試料溶液 : 0.5wt%のTHF溶液

溶液注入量 : 200μl

検出装置 : 折光率検出器

実施例4

実施例1の離型剤および製造例1の熱可塑性を用いて以下の方法により電子写真トナーを作製した。さらに、電子写真現像剤を作製した。

トナー作製方法

熱可塑性樹脂	87部
--------	-----

実施例1の離型剤	4部
----------	----

カーボンブラック	8部
----------	----

(三菱化成工業製(株) 製MA-100)	
----------------------	--

荷電調整剤	1部
-------	----

(保土谷化学工業(株) 製	
---------------	--

特開平3-260659(5)

スピロンブラック TRH

上記配合物を粉体ブレンドしたのち二軸押出機で 140°C、200rpm で混練し、混練物をジェットミルPJM100（日本ニューマチック社製）で微粉砕した。粉体気流分級機NSD（日本ニューマチック社製）で微粉砕物から 2 μ 以下の微粉をカットした。得られた粉体1000部にアエロジルR972（日本アエロジル）3部を均一混合してトナーを得た。

現像剤作製方法

上記トナー25部に電子写真用キャリアー鉄粉（日本鉄粉社製 F-100）1000部を混合して電子写真用現像剤を得た。

実施例5、6

実施例1 の離型剤を実施例2、3 の離型剤にする以外は同様の方法により電子写真用現像剤を得た。

比較例3、4

実施例1 の離型剤を各々比較例1、2 の離型剤とする以外は同様の方法で比較電子写真用現像

剤を得た。

各現像剤の評価結果を表-1に示す。

表-1 現像剤の評価

実施例 現像剤	実施例 離型剤	トナー 中 分散性	耐ホットオ フセッタ性	帶電 安定性
4	1	E	良い	E
5	2	E	良い	E
6	3	E	良い	E
比較例 3	比較	P	良い	P
4	2	G	不良	G

注) 分散性

トナー中の離型剤粒子径を光学顕微鏡により観察し評価した

E 平均粒子径 3 μ 未満

G 平均粒子径 3 μ 以上 5 μ 未満

P 平均粒子径 5 μ 以上

耐ホットオフセッタ性

市販の熱定着方式の複写機を用い、ホットオフセッタが発生するヒートロールの温度で評価した。

良好 220°C 以上

不良 220°C 未満

帶電安定性

500 枚複写した時のトナー帶電量 Q₁10000枚複写した時のトナー帶電量 Q₂

をプローオフ帶電量測定器で測定した。

E |1 - Q₁ / Q₂| ≤ 0.1G 0.1 < |1 - Q₁ / Q₂| ≤ 0.3P 0.3 < |1 - Q₁ / Q₂|

本発明の離型剤を含んだ電子写真トナーは離型剤の分散性や耐ホットオフセッタ性に優れているのみならず帶電安定性にも優れていることが確認できた。

【発明の効果】

本発明の離型剤はこれを含む電子写真トナー

とした場合、離型剤の分散性を向上させ組成の均一なトナーを与えるのみならず耐ホットオフセッタ性優れ、さらに帶電安定性に優れたトナーを与えその有用性は極めて高い。

特許出願人 三洋化成工業株式会社



RELEASING AGENT AND COMPOSITION FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

Patent Number: JP3260659
Publication date: 1991-11-20
Inventor(s): HORII TAKAFUMI
Applicant(s): SANYO CHEM IND LTD
Requested Patent: JP3260659
Application Number: JP19900059751 19900309
Priority Number(s):
IPC Classification: G03G9/08
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To enhance dispersibility of a releasing agent in a toner, offset resistance and electric charge stability of the toner by using a specified ethylene- propylene polymer as the releasing agent.

CONSTITUTION: The resin to be used as the releasing agent is the block copolymer of ethylene and propylene, and it is preferred that a ratio of light absorbance of this copolymer at 998 cm<-1> to that at 974 cm<-1> (D998/D974) is ≥ 0.75 , the content of ethylene in the copolymer is ≤ 25 wt.%, and it is prepared by heat degradation of this copolymer or by oxidation decomposition of this copolymer, or by its modification by using an ethylenically unsaturated monomer.

Data supplied from the esp@cenet database - I2